



Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Curso de Engenharia de Alimentos
Disciplina de Planejamento e Projeto EA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE ALGODÃO SUBMETIDO A
PROCESSO DE FRITURA**

Francisco Leal

Jéssica Bágio

Rio Grande - RS
2017

Francisco Henrique Pereira Neves Leal

Jéssica Rodrigues Bágio

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE ALGODÃO SUBMETIDO A
PROCESSO DE FRITURA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina de Planejamento e Projetos da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Maurício Garim

Francisco Henrique Pereira Neves Leal, Jéssica Rodrigues Bágio

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE ALGODÃO SUBMETIDO A PROCESSO DE FRITURA

Rio Grande, 27 de Novembro de 2017

Prof^a. Dr^a. Vilásia Guimarães Martins
Coordenadora do Curso de Engenharia de Alimentos na FURG

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maurício de Mello Garim
(Orientador – FURG)

Prof^a. Dr^a. Andréa Menezes Lopes
(Examinadora – FURG)

Prof. Dr. Walter Augusto Ruiz
(Examinador – FURG)

RESUMO

Os óleos vegetais, segundo legislação vigente, são definidos como os produtos constituídos de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais, podendo conter pequenas quantidades de outros lipídeos, como por exemplo, fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres. Entre os óleos vegetais, encontra-se o óleo de algodão, que segundo o Comitê Consultivo Internacional do Algodão, o Brasil é o quinto maior produtor mundial, com 1,35 Mt. No que se refere a fins alimentares, este óleo corresponde a 94,7% de toda produção. Quando utilizado em processos de fritura podem ocorrer reações indesejáveis que aceleram a degradação, dentre eles: a oxidação; a hidrólise; a polimerização e a pirólise. As principais mudanças físicas que ocorrem estão relacionadas com: escurecimento, aumento de sua viscosidade, decréscimo no ponto de fumaça e geração de espuma. Destas, apenas o escurecimento não está relacionado com os compostos polares totais (CPT) resultantes da degradação do meio. Alguns países, como a China e países da União Europeia, estabelecem em suas legislações um limite máximo de 24-27% de CPT, para o óleo utilizado em processos de fritura; a partir deste teor, o óleo não pode ser mais reutilizado para fins alimentícios. Os CPT podem ser determinados por método indireto de Condutividade Específica (CE), através de um condutímetro. O objetivo deste trabalho consiste em estudar, através de análises reológicas e da condutividade específica, o processo de degradação do óleo quando submetido a sucessivos processos de fritura; estes parâmetros fornecem dados indicativos para determinar seu ponto de descarte. O óleo de algodão amostrado foi proveniente de um serviço de alimentação localizado em Rio Grande (RS). O óleo padrão e o óleo do 3º dia de fritura (com uma carga de produto frito acumulada de 1,8 kg), apresentaram comportamento Newtoniano a partir de uma taxa de deformação de $7,5 \text{ s}^{-1}$ e 10 s^{-1} , respectivamente; as amostras dos dias 10º, 11º e 12º só apresentaram comportamento Newtoniano a partir de uma taxa de deformação de $22,5 \text{ s}^{-1}$, $27,5 \text{ s}^{-1}$ e 30 s^{-1} , respectivamente. A viscosidade aparente do óleo de algodão padrão à 25 °C obtida foi de 55,1 cP; o mesmo óleo, submetido a 3,4 h de fritura e 8,2 kg de carga apresentou uma viscosidade de 80,6 cP. Verificou-se que, o óleo de algodão amostrado, possui uma relação da CPT (%) *versus* a carga (kg) de produto abastecido no meio de fritura; esta relação é exemplificada pela equação: $\text{CPT} = 1,2714 \cdot \text{carga} + 0,2164$, válida para as condições de operação do estabelecimento. A partir da equação foi possível estabelecer que, o ponto ideal de descarte do óleo de algodão deve ser feito após 18,7 kg de carga. A degradação térmica faz com que o valor do ponto de fulgor do meio de fritura diminua; porém, uma reposição semanal de óleo padrão à fritadeira faz com que esta propriedade torne a aumentar, prolongando o seu tempo de processamento.

Palavras-chaves: viscosidade, compostos polares totais, ponto de descarte, processo de fritura, condutividade específica.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Consumo, produção e exportações de óleos vegetais no Brasil	10
Figura 2 - Produção, consumo, estoques e exportações de algodão no Brasil.....	11
Figura 3 – NFPA® <i>Hazard Diamond</i> para o Óleo de Algodão	12
Figura 4 - Fluxograma do processo de extração e refino de óleo de algodão.....	14
Figura 5 - Alterações físicas e químicas durante processos de fritura por imersão.....	17
Figura 6 - Condutímetro de bancada portátil TecnoPON® utilizado para análises de CE	23
Figura 7 - Reômetro digital Brookfield® utilizado para análises reológicas.....	24
Figura 8 - Banho termostático utilizado para as análises reológicas	24
Figura 9 - <i>Flash Point Analyzer Closed Cup Pinsky-Martens®</i> para determinação do Ponto de Fulgor e Ponto de Combustão	25
Figura 10 - Gráfico da quantidade de CPT do óleo de algodão em relação ao tempo de fritura	27
Figura 11 - Gráfico da quantidade de CPT do óleo de algodão em relação a carga de produto	28
Figura 12 - Influência da temperatura nas análises reológicas	30
Figura 13 - Alteração da viscosidade da amostra com aumento da temperatura.....	31
Figura 14 - Curvas de escoamento para amostras de óleo de algodão	33
Figura 15 - Curvas de viscosidade para amostras de óleo de algodão	34
Figura 16 - Comparação entre o dispositivo de grandes amostras e <i>small samples</i>	35

Lista de Quadros e Tabelas

Quadro 1 - Características de qualidade para o óleo refinado de algodão.....	20
Tabela 1 - Perfil médio de ácidos graxos de óleos de algodão obtidos a partir de diferentes genótipos.....	12
Tabela 2 - Mudanças na fração polar do óleo de algodão durante o processo de fritura.	18
Tabela 3 - Cronograma de coleta das amostras de óleo de algodão	22
Tabela 4 - Resultados da CE do óleo de algodão com reposição de óleo padrão semanal	26
Tabela 5 - Resultados da CE do óleo de algodão com reposição de óleo padrão quinzenal ...	26
Tabela 6 - Parâmetros estatísticos gerados pelo software Statistica® Enterprise 10.0	28
Tabela 7 - Análise reológica do óleo de algodão padrão variando com a temperatura	31
Tabela 8 - Resultados obtidos através da análise reológica das amostras.....	32
Tabela 9 - Ponto de Fulgor para as amostras de óleo de algodão	36

Sumário

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS E METAS.....	10
2.1. Objetivos.....	10
2.1.1. Objetivo geral.....	10
2.1.2. Objetivos específicos	10
2.2. Metas.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1. Óleo de Algodão	11
3.1.1. Processo de obtenção do óleo de algodão	14
3.1.2. Legislação.....	15
3.2. Processo de fritura	16
3.3 Reologia.	20
3.4. Parâmetros de qualidade	20
4. METODOLOGIA.....	22
4.1. Material.....	23
4.2.1. Condutividade Específica (CE)	24
4.2.2. Reologia.....	24
4.2.3. Ponto de Fulgor	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1. Condutividade Específica (CE)	27
5.2. Reologia.	31
5.3. Ponto de Fulgor	37
6. CONCLUSÃO.....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

Segundo a Resolução nº 270, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), denomina-se óleos vegetais e gorduras vegetais: “produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais; podendo conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes”. Os óleos vegetais se apresentam na forma líquida à 25°C; enquanto que as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa à 25°C. Ainda na mesma Resolução, “Óleos Vegetais” devem ser designados de “Óleo”, seguido do nome comum da espécie vegetal utilizada (BRASIL, 2005b).

O consumo de óleos vegetais tem aumentado no mundo, substituindo parte do consumo de gorduras animais. No ano de 2014 foram consumidas 174,4 Mt de óleos vegetais, sendo 161,8 Mt para fins alimentares e químicos e 30,4 Mt para produção de biodiesel (ABIOVE, 2015). Entre os óleos vegetais, encontra-se o óleo de algodão, que segundo o Comitê Consultivo Internacional do Algodão, a produção mundial de algodão, na safra 2015/16, foi de 21,1 Mt, sendo o Brasil o quinto maior produtor mundial, com 1,35 Mt (ABRAPA, 2016). No que se refere a fins alimentares, este óleo corresponde a 4.474 mil toneladas (94,7% de toda produção), ocupando o sexto lugar no consumo mundial. Em relação ao consumo nacional, este ocupa o segundo lugar, com 171 mil toneladas (DESER, 2007).

A utilização dos óleos é caracterizada pelos processos de transferência de massa e calor em diferentes operações na indústria de alimentos. Como exemplo, pode-se citar os processos de fritura, onde o óleo introduzido no alimento ocupa o lugar da água removida, difundindo-se no interior deste e atuando como transmissor de calor; além disto, a fritura do alimento resulta em produtos mais crocantes e com aspecto visual mais agradável aos olhos do consumidor (CASTEJON; MOREIRA; FINZER, 2010).

O método de fritura por imersão total do alimento é considerado de alta eficiência pela alta temperatura do óleo e pela rapidez com que o produto realiza a transferência de calor. Como parte deste meio de fritura é absorvido pelo alimento durante esta transferência, tornando-se parte da dieta, é necessário que haja a manutenção da qualidade do óleo pelo maior tempo possível, sem que a degradação deste acarrete na perda de qualidade do produto (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2002).

O controle de um processo de fritura eficiente está relacionado com a transferência de calor entre o meio de fritura e o produto. O coeficiente de transferência de calor convectivo (h) é considerado o parâmetro chave para se caracterizar o processo de fritura; ele vem sendo utilizado em diversos estudos para descrever as altas taxas de transferência de calor que ocorrem, sendo essencial no estudo da modelagem. (COSTA et al., 1999).

O óleo, durante a fritura, é exposto a diversos fatores que desencadeiam reações químicas de degradação. Conforme ocorrem estas reações, o produto é comprometido quanto às características sensoriais e nutricionais, até o ponto em que o meio de fritura não consegue mais produzir alimentos de qualidade. A quantificação da degradação deste meio depende de fatores como: diferença entre os produtos fritos, modelo de fritadeira e condições de operação. Estas variáveis devem ser levadas em consideração para avaliação da qualidade do meio de fritura (LIMA; GONÇALVES, 1994).

No ano de 1973, a DGF (*Danmarks Gymnastik Forbund*), Sociedade Alemã de Amparo à Pesquisa, surgiu como o primeiro grupo a apresentar regulamentação para o controle da qualidade do óleo utilizado em processos de fritura. Em 1979, foi incorporada a esta regulamentação a análise de compostos polares totais (CPT), como parâmetro de qualidade do óleo submetido a estes processos (LIMA; GONÇALVES, 1994). No Brasil, a ANVISA, através do Informe Técnico nº 11 de 2004, descartou a possibilidade de estabelecer, no momento, uma regulamentação sobre o tempo de utilização e descarte de óleos e gorduras utilizados em processos de fritura. (ANVISA, 2004).

A utilização do óleo de algodão, em estabelecimentos que incluem fritura em seus cardápios, se deve a sua maior estabilidade propiciada pelo seu teor de ácidos oleico, palmítico, linoleico e esteárico. Outra característica deste óleo é a sua alta concentração de antioxidantes (Vitamina E), que contribuem para um aumento de sua vida útil. Além disto, o óleo de algodão mantém suas propriedades após o seu aquecimento, diferentemente dos outros óleos vegetais; bem como o seu baixo ponto de fusão, que lhe gera uma melhor palatabilidade (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014).

O número reduzido de estudos que indicam o ponto de descarte de óleos submetidos a fritura e a falta de regulamentação na legislação brasileira, estabelecem uma condição na qual o descarte adquire um caráter subjetivo pelo pessoal responsável nos estabelecimentos alimentícios. Dessa forma, há a necessidade de realizar-se estudos para auxiliar na tomada de decisão do momento da troca do óleo utilizado em processos de fritura, a partir de sua degradação, visando a manutenção da sanidade e qualidade dos alimentos produzidos no meio de fritura.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento da degradação do óleo de algodão utilizado em processos de fritura, proveniente de serviço de alimentação local, bem como determinar o seu ponto de descarte através da análise da condutividade específica do meio de fritura e estudar o seu comportamento reológico.

2. OBJETIVOS E METAS

2.1. Objetivos

2.1.1. Objetivo geral

Avaliar a degradação térmica do óleo de algodão através dos seus teores de compostos polares totais e verificar seu comportamento reológico.

2.1.2. Objetivos específicos

- Obter as curvas reológicas do óleo de algodão antes e durante seu processo de degradação;
- Realizar análises periódicas que forneçam indicativos de qualidade do óleo.

2.2. Metas

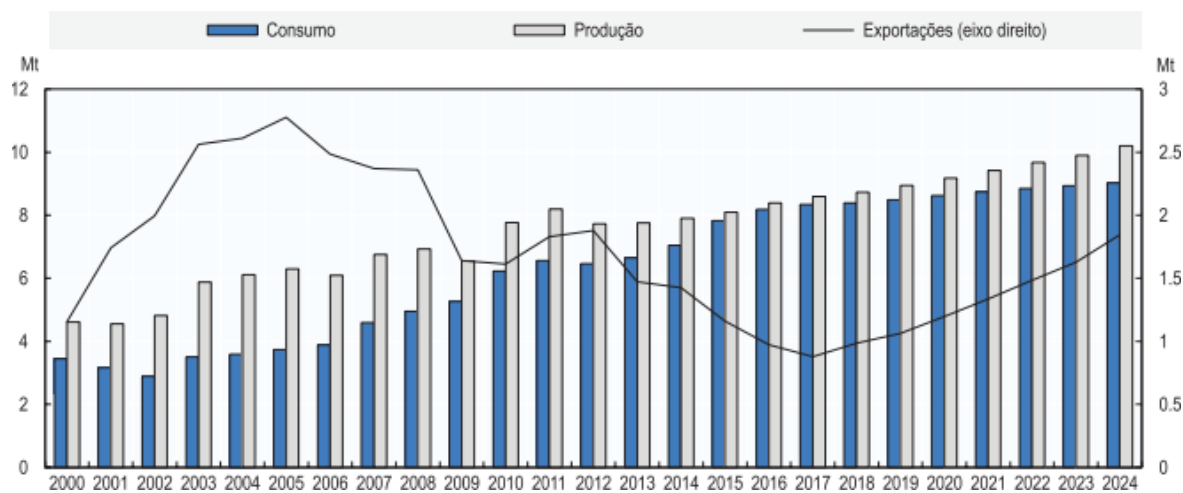
- Estabelecer diretrizes para o descarte do óleo de algodão quando submetido ao processo de fritura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Óleo de Algodão

A produção de óleo vegetal cresce a uma taxa média anual de 2,5% aumentando para 10,2 Mt até 2024, 31% acima do período base. No entanto, a demanda interna de óleo vegetal para consumo humano deve crescer 2,2% ao ano, para cerca de 5,2 Mt, como mostra a Figura 1 (OCDE-FAO, 2015).

FIGURA 1 – Consumo, produção e exportações de óleos vegetais no Brasil



Fonte: OCDE-FAO (2015).

Os caroços de algodão são excelentes fontes de óleo e proteína de baixo custo para formulações alimentícias. Devido ao alto teor destes constituintes e da qualidade dos seus ácidos graxos e aminoácidos, eles representam uma fonte alimentícia importante para suplementar dietas deficientes em proteínas nas áreas mais pobres do mundo. Sua composição média de umidade é de 6 a 12%, de proteína de 20 a 27%, de carboidrato de 24 a 31%, de lipídio (óleo) de 16 a 26%, de cinzas de 3 a 4% e por fim, de material fibroso de 14 a 21% (FRAGA, 2017).

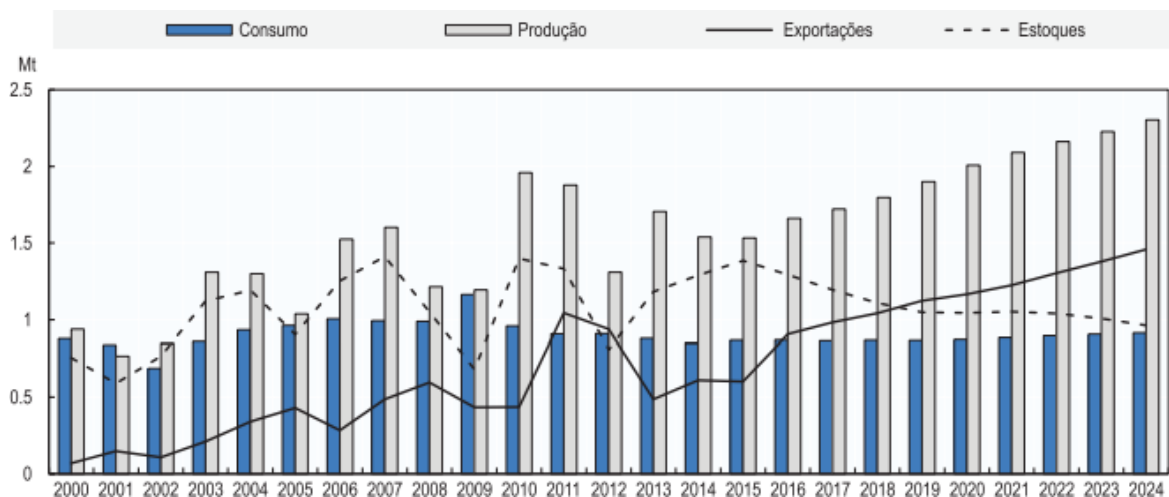
O óleo de algodão tem um leve sabor de castanha, com coloração dourada claro ao amarelo avermelhado, que pode variar de acordo com o grau de refinamento. Contém uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo o principal componente o ácido linoléico (ômega-6) e ácido oléico (ômega-9). Este óleo é rico em vitamina E, que é essencial no combate aos radicais livres, ao envelhecimento das células e contribui para manter as defesas do organismo. O óleo de algodão possui um ponto de fusão maior comparado a outros

óleos, resistindo mais às altas temperaturas sem que haja perda em sua qualidade (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014).

Para o levantamento da safra brasileira de grãos de março de 2017, a estimativa é que o Brasil cultive 60 de hectares de área plantada. Dentre esse número, encontra-se o caroço de algodão, com a previsão de, aproximadamente, 1 milhão de hectares. O algodão é uma cultura com cultivo concentrado nos estados de Mato Grosso e Bahia (CONAB, 2016).

Os avanços na tecnologia do solo e o desenvolvimento de novas variedades de cultivo permitiram que as produções de algodão crescessem rapidamente desde o final dos anos 90, para mais do dobro da média mundial. Isso permitiu que o Brasil se tornasse o quinto maior produtor mundial de algodão. Durante os próximos dez anos, a produção deve crescer a uma taxa média anual de 4,6% e atingir 2,3 Mt em 2024, 52% mais do que o período base, como mostra a Figura 2 (OCDE-FAO, 2015).

FIGURA 2 – Produção, consumo, estoques e exportações de algodão no Brasil



Fonte: OCDE-FAO (2015).

O perfil de ácidos graxos do óleo de algodão é uma de suas propriedades mais importantes; a sua proporção de ácidos graxos poli-insaturados para saturados é de 2:1. O termo “naturalmente hidrogenado” utilizado para se referir ao óleo de algodão se dá pelo fato de sua composição consistir em 73% de ácidos graxos insaturados e apenas 27% saturados; isto faz com que o óleo de algodão tenha uma maior estabilidade durante o processo de fritura, sem que seja necessário nenhum tipo de processamento adicional ou formação de ácidos graxos trans (SEKHAR; RAO, 2011). Assim como os outros óleos vegetais, a sua qualidade está relacionada com o seu perfil de ácidos graxos e a quantidade de matéria insaponificável do produto; estes teores variam de acordo com o genótipo da matéria-prima, as condições ambientais e ecológicas do local onde este é processado, bem como as suas condições de

armazenamento (REDDY; ARUNA, 2009). Bozdogan Konuskan et al. (2017) estudaram o perfil de ácidos graxos de três óleos refinados de algodão provenientes de três tipos diferentes tipos de genótipos de caroços de algodão; a Tabela 1 demonstra o perfil de ácidos graxos encontrado pelos autores:

TABELA 1 – Perfil médio de ácidos graxos de óleos de algodão obtidos a partir de diferentes genótipos

Ácidos graxos	Média (%)	Faixa (%)
Mistérico (C14:0)	0,79	0,78-0,80
Palmítico (C16:0)	25,33	24,85-25,63
Palmitoleico (C16:1)	0,55	0,54-0,57
Esteárico (C18:0)	3,08	3,01-3,13
Oleico (C18:1)	15,39	14,06-17,00
Linoleico (C18:2)	53,94	52,00-55,82
Linolênico (C18:3)	0,13	0,12-0,14
Araquidônico (C20:0)	0,3	0,29-0,31

Fonte: Adaptado de Bozdogan Konuskan et al. (2017)

A NFPA® (*National Fire Protection Association*), através da norma 704 de 2017 para “*Standard System of the identification of the Hazards of Materials for Emergency Response*”, traz os riscos que alguns materiais podem trazer para segurança do usuário/manipulador, para o meio ambiente e o grau de risco e severidade em casos de emergência. O “NFPA® *Hazard Diamond*” para o óleo de algodão está mostrado na Figura 3:

FIGURA 3 – NFPA *Hazard Diamond* para o Óleo de Algodão



Fonte: NFPA® (2017).

O óleo de algodão é considerado um material estável e que não necessita nenhuma medida de precaução para sua utilização. O risco de inflamabilidade é classificado como 1 (para materiais que apresentem o ponto de fulgor maior que acima de 93 °C),

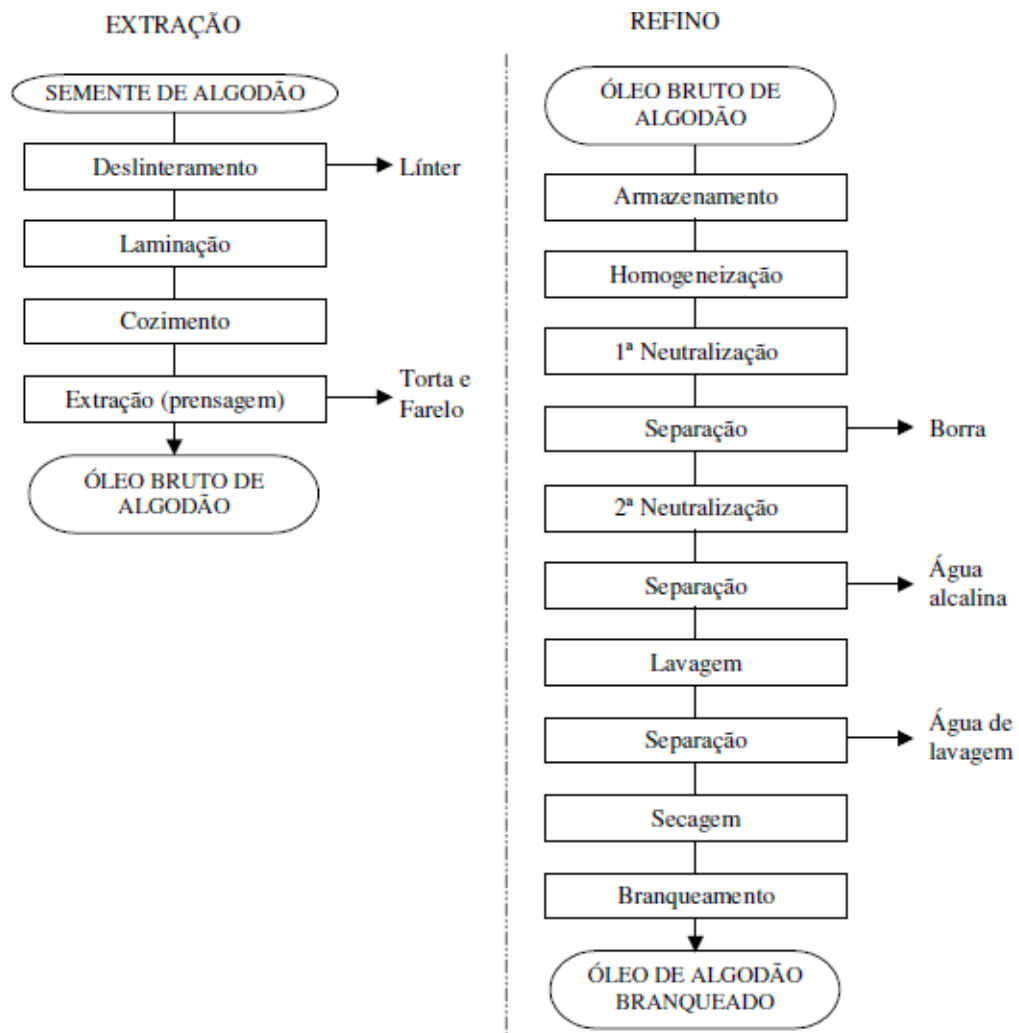
necessitando de uma grande quantidade de calor para causar a combustão completa do meio de fritura (NFPA, 2017).

3.1.1. Processo de obtenção do óleo de algodão

As três etapas básicas que compreendem a obtenção do óleo bruto são: armazenamento das sementes oleaginosas, preparação da matéria prima e extração. Já no recebimento do caroço de algodão (matéria prima), este segue para peneiras vibratórias de pré-limpeza que visam a separação deste caroço das impurezas; após limpo, este caroço segue para as deslimateiras, onde é separado o linter do caroço. Nos decorticadores, a casca do caroço é separada de sua polpa, que é a parte mais rica em óleo. A polpa segue para o processo de laminação, que reduz sua área superficial para facilitar o processo de extração de óleo por prensagem mecânica, geralmente realizada à quente. No processo de prensagem mecânica, é eliminado uma quantidade de óleo bruto da polpa e, simultaneamente, é formado uma torta rica em óleo. Esta torta é então encaminhada para a etapa de extração por solvente (hexano), que resultará na retirada do óleo que está presente nesta torta. O produto, que agora está desengordurado, é denominado “lex” e é destinado a ração de ruminantes (JORGE, 2006).

Esses óleos brutos, tanto da prensagem mecânica quanto da extração por solvente, são destinados ao refino (fundamental para transformação do óleo bruto em óleo comestível, excetuando-se em alguns casos como o azeite de dendê), que, quando finalizado, resulta no produto de interesse: o óleo de algodão refinado. Este conjunto de processos que estão dentro do processo de refino tem a finalidade de melhorar características sensoriais do produto, como aparência, odor e sabor, tornando-o adequado para alimentação humana. Esta etapa do processo de obtenção do óleo de algodão não altera a estrutura química do produto, porém elimina algumas substâncias que estão originalmente no óleo bruto, como: corantes e pigmentos (clorofila, xantofila, carotenoides e, exclusivamente no óleo de algodão, o gossipol), ácidos graxos livres e seus sais, substâncias coloidais, substâncias voláteis (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas), substâncias inorgânicas (sais de cálcio e magnésio), e umidade (MORETTO; FETT, 1998).

FIGURA 4 – Fluxograma do processo de extração e refino de óleo de algodão



Fonte: Jorge (2006).

3.1.2. Legislação

A legislação que consta no Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Óleos Vegetais Refinados é a Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006, aprovado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que considera óleo vegetal comestível: “produto alimentício constituído principalmente por triglicerídeos de ácidos graxos, obtidos unicamente de matéria-prima vegetal, refinado mediante o emprego de processos tecnológicos adequados. Poderão conter pequenas quantidades de outros lipídios, tais como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres,

naturalmente presentes no óleo vegetal”. Na mesma instrução normativa, consta ainda a definição de óleo de algodão: “óleo refinado obtido de sementes das espécies cultivadas de *Gossypium herbaceum spp.*, por meio de processos tecnológicos adequados” (BRASIL, 2006).

Também está presente nesta legislação as características de qualidade dos diferentes tipos de óleos, com suas respectivas quantidades limites de tolerância, como índice de acidez, ponto de fumaça, índice de peróxidos, impurezas insolúveis em éter de petróleo, umidade e material volátil, sabões, aspecto a 25°C, cor, sabor e odor. Juntamente com as características de qualidade, consta as características de identidade destes óleos, com suas respectivas quantidades limites de tolerância, que são: matéria insaponificável, densidade relativa, índice de refração, índice de saponificação, índice de iodo e ácidos graxos.

Além dessa legislação, que determina suas características de qualidade e identidade, há também a Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) nº 270, de 22 de setembro de 2005, elaborada pela Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que dispõe sobre o Regulamento Técnico para Óleos e Gorduras Vegetais, definindo Óleos Vegetais e Gorduras Vegetais como produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais, podendo conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura. Além disso, esta resolução designa que “Óleos Vegetais e Gorduras Vegetais devem ser designados de “Óleo” ou “Gordura”, seguido do nome comum da espécie vegetal utilizada. A designação, pode ser acrescida de expressão(ões) relativa(s) ao processo de obtenção”.

3.2. Processo de fritura

O método de preparo de alimentos por processos de fritura por imersão é um dos mais antigos e populares artificios de transformação das características sensoriais de um produto. Durante o processo, há um contato direto entre o alimento, o óleo quente e o ar, em temperaturas que podem variar de 150 até 190 °C; bem como a transferência simultânea de massa e calor. O tempo de fritura, a área superficial e a umidade do alimento, o tipo de meio de fritura utilizado e o equipamento (fritadeira) utilizado influenciam na quantidade de óleo que é absorvido pelo produto; esta absorção tende a se concentrar na superfície do alimento frito durante o processo, migrando para o interior conforme este resfria (CHOE; MIN, 2007).

A fritura por imersão pode ser classificada de duas maneiras distintas: pelo processo contínuo (prolongado), utilizado geralmente pelas indústrias de *snacks* extrusados e processos de pré-fritura de batatas e massas; ou pelo processo descontínuo (repetido), usado em serviços de alimentação (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2002). Estudos realizados por

Mendonça et al. (2008) e Juárez et al. (2011) destacam que processos contínuos de fritura trazem menor prejuízo à qualidade do meio, uma vez que os vapores formados na superfície do óleo durante o este processo retardam a oxidação do mesmo, através da quebra de contato com o oxigênio atmosférico. Os autores também evidenciam que, independentemente do tipo de processo utilizado, é preciso manter um equilíbrio entre o calor introduzido no alimento e o calor necessário para que o mesmo seja frito, permitindo que este não fique encharcado de óleo e tenha formação de crosta crocante de interesse.

Existem diversos fatores que influenciam diretamente na qualidade do alimento submetido a fritura, como: temperatura do meio, componentes nutricionais presentes neste produto, características da composição química do óleo; bem como todas as reações degradativas que estão relacionadas com o processamento e aquecimento deste. Além disto, o tamanho, a espessura e o formato dos alimentos estão relacionados com a taxa transferência calor e massa (FELLOWS, 2007). Vale ressaltar que a procedência da matéria-prima (animal ou vegetal) do qual este óleo é extraído e as propriedades físicas do meio de fritura, como suas propriedades reológicas, também influenciam nos processos de fritura. A quantidade de óleo que é absorvida pelos alimentos durante o processamento pode variar entre 10 até 60% de seu volume total (MORETTO; FETT, 1998).

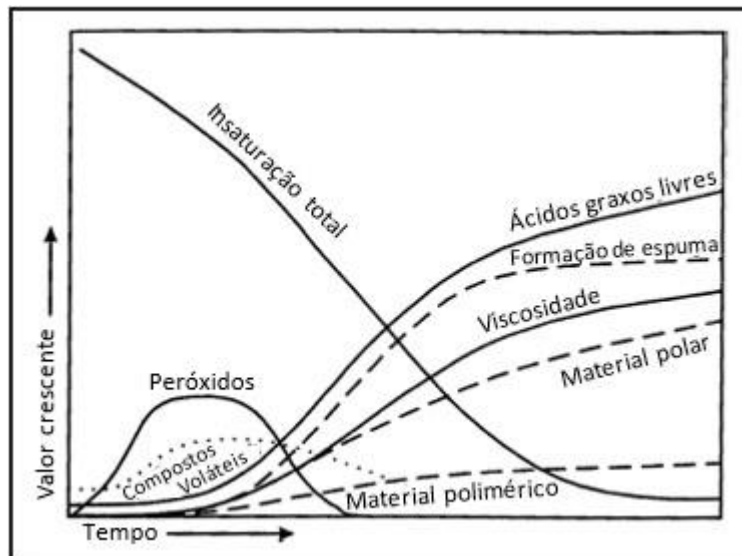
As principais mudanças físicas que ocorrem em óleos que são submetidos a processos de fritura estão relacionadas com: escurecimento, aumento de sua viscosidade, decréscimo no ponto de fumaça e geração de espuma. Das mudanças citadas, apenas o escurecimento não está relacionado com os compostos polares resultantes da degradação do meio; os compostos não polares provenientes dos alimentos e que são solubilizados causam alteração da coloração deste óleo: quanto maior a quantidade destes compostos, mais escuro se torna o meio (ALADEDUNYE; PRZYBYLSKI, 2009).

As principais mudanças químicas que ocorrem em óleos que são submetidos a processos de aquecimento podem ser divididas em dois grupos: reações hidrolíticas (catalisadas por calor ou umidade, agentes externos) e as reações de auto-oxidação (reação do oxigênio com os ácidos graxos insaturados do meio de fritura). Os principais compostos resultantes das reações de hidrólise são os ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol; já na auto-oxidação, temos três fases distintas: iniciação (formação de radicais livres), propagação (radicais livres são convertidos em produtos primários da oxidação, como peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, hidróxidos e cetonas) e fase de término (radicais combinam-se, formando produtos secundários de oxidação, como epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (BORGO; ARAÚJO, 2005).

Com a reutilização dos óleos, por longos períodos de tempo, em sucessivos processos de fritura, as reações de degradação se intensificam e passam a formar moléculas complexas e alguns compostos voláteis que causam odor indesejável. Além disto, a fritura

passa a produzir fumaça, diminuindo a vida útil do produto e afetando diretamente características sensoriais importantes, como sabor e aparência. Quanto mais degradado estiver o meio de fritura, mais óleo será absorvido pela superfície dos alimentos e o centro não atingirá o seu cozimento completo (RAMALHO; JORGE, 2005).

FIGURA 5 – Alterações físicas e químicas durante processos de fritura por imersão



Fonte: Adaptado de Choe e Min (2007).

Os CPT são aqueles compostos de degradação que têm polaridade maior que os triacilgliceróis e que correspondem aos não voláteis, resultantes da alteração oxidativa, térmica e hidrolítica (DOBARGANES; PÉREZ-CAMINO; MÁRQUEZ-RUIZ, 1989). A determinação da quantidade total destes produtos de degradação, constituem a base das limitações de uso dos óleos em alguns países, determinando seu ponto de descarte. Os valores máximos de CPT, para China e União Europeia, respectivamente, são de 24 a 27%. Este valor pode variar de acordo com critérios estipulados em cada país; no Brasil, não existe nenhuma regulamentação que estabeleça um limite para teor de CPT presente em amostras de óleos usados (KARAKAYA; ŞİMŞEK, 2011).

Em estudo realizado por Houhoula, Oreopoulou e Tzia (2003), o óleo de algodão, em média, após o seu refino, apresenta 52 g de material polar por kg de óleo; após conduzir o experimento por 12 h consecutivas no processo de fritura de 4,8 kg de batata frita (porções de 100 g adicionadas em bateladas a cada 15 minutos), o material polar do meio de fritura chegou a um total de 242 g kg⁻¹, representando um acréscimo de mais de 450% deste parâmetro. A variação do conteúdo dos componentes presentes na fração polar do óleo de algodão estudado pelos autores à 185 °C estão descritos na Tabela 2:

TABELA 2 – Mudanças na fração polar do óleo de algodão durante processo de fritura

Tempo (h)	Compostos polares (g/kg)	Conteúdo individual dos componentes contidos na fração polar (g/kg)				
		Triglicerídeos polimerizados	Triglicerídeos diméricos	Triglicerídeos oxidados	Mono-diglicerídeos	AGL
0	52	29	135	481	288	76
1	73	34	178	466	247	48
2	98	29	224	480	224	39
3	125	26	210	488	224	30
4	141	31	228	496	234	18
5	155	34	236	484	232	24
6	170	38	265	471	235	21
8	192	57	312	370	203	23
10	225	76	329	393	178	16
12	242	103	335	393	165	14

Fonte: Adaptado de Houhoula, Oreopoulou e Tzia (2003).

O aumento da quantidade de compostos polares totais (CPT) durante o processo de fritura varia de acordo com o tempo de duração deste processo, a carga de produto adicionado (e acumulado) e a temperatura que é mantido o meio de fritura; temperaturas elevadas (acima de 180 °C) aceleram a formação dos compostos presentes na fração polar do meio de fritura, da mesma forma que a reutilização em demasia do mesmo pode torná-lo impróprio para o consumo mais rapidamente (ZIAIIFAR et al., 2008). É importante que as condições de operação do processo sejam sempre bem controladas e visando um melhor aproveitamento do óleo de algodão durante sua utilização. Para isto, uma correlação para prever como este meio de fritura se deteriorará durante o processo é de extrema importância, principalmente para o controle de qualidade (HOUHOULA; OREOPOULOU; TZIA, 2003).

Os antioxidantes, utilizados como aditivos alimentares, são responsáveis por promover a diminuição da taxa de oxidação através da inibição da formação de radicais livres. Existe uma preocupação em minimizar as perdas dos antioxidantes naturalmente presente nos óleos durante o seu processo de refino, uma vez que, a rápida perda destes durante o processo de fritura estimulam o início da oxidação. Normalmente, os tocoferóis e tocotrienóis são retidos em quantidades consideráveis após o refino dos óleos vegetais; uma vez que estes são relativamente termoresistentes, as únicas perdas consideráveis destes compostos durante o processo de refino são evidenciadas na fase de desodorização do óleo branqueado, onde as temperaturas podem chegar até 260 °C (ROSSI; ALAMPRESE; RATTI, 2006).

O óleo de algodão é um dos meios de fritura mais estáveis durante o processo de fritura, devido à grande quantidade de tocoferóis (vitamina E) naturalmente presentes em sua composição; estes antioxidantes, geralmente, são adicionados em óleos como uma maneira

de prevenir a oxidação de seus ácidos graxos insaturados (RAMALHO; JORGE, 2005). A Resolução nº 23, de 15 de fevereiro de 2005 permite a adição máxima de tocoferóis, como aditivos intencionais com função de antioxidantes, de 500 mg por 100 g de óleo (BRASIL, 2005a).

3.3. Reologia

Um fluido, quando submetido a uma tensão cisalhante, passa a escoar (entra em movimento); quando contido num recipiente, o fluido se molda e passa a ocupar um volume definido com sua superfície livre. Esta capacidade de moldagem está diretamente relacionada com o escoamento do fluido e o peso de seus constituintes (LIVI, 2004).

Quando o fluido recebe uma tensão de cisalhamento, passa a sofrer uma taxa de deformação; a resistência que o fluido apresenta à esta deformação é definida como viscosidade. A maneira com que as interações intermoleculares ocorrem no fluido durante a aplicação destas tensões é função da temperatura, onde, para fluidos líquidos, quanto maior a temperatura menor será sua viscosidade. A relação entre a força aplicada e o escoamento do fluido determinam as classificações dos fluidos em dois modelos reológicos distintos: newtonianos (a tensão cisalhante aplicada e a taxa de deformação do fluido são proporcionais, a viscosidade não se altera) e não-newtonianos (tensão de cisalhamento não proporcional à taxa com que o fluido se deforma) (FOX; PRITCHARD; McDONALD, 2011).

Existe diferença entre a viscosidade dos diferentes tipos de óleos vegetais que estão diretamente relacionadas com a composição de sua matéria-prima de origem; quimicamente, estas diferenças estão relacionadas com o perfil de ácidos graxos, representado pelo tamanho das cadeias carbônicas (número efetivo de carbonos) e a conformação molecular dos triglicerídeos, responsável por descrever o material polar total do meio (SANTOS; SANTOS; SOUZA, 2005).

3.4. Parâmetros de qualidade

A regulamentação e fiscalização de óleos utilizados em processos de fritura, no Brasil e alguns outros países do globo, ainda não trazem em sua legislação parâmetros de qualidade. A FDA (*Food and Drug Administration*), dos Estados Unidos, alega que, enquanto não fique comprovado que alimentos preparados em processos de fritura por imersão são prejudiciais à saúde, não há necessidade de incluir um padrão para ponto de descarte de óleos em seu código de proteção alimentar (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2002).

Por se tratar de um processo complexo, não existe um único método que determine com a precisão necessária o ponto de descarte de um óleo utilizado em fritura. Inúmeros

métodos e equipamentos vem sendo testados, buscando uma melhor relação entre a quantidade total de CPT presentes no meio, que não sejam tão caros e demorados (como é o caso da cromatografia, método oficial descrito pelos órgãos regulamentadores). A formação de CPT está fortemente relacionada com a oxidação que ocorre durante o processo de fritura e indica a deterioração do óleo, podendo ser contabilizada por métodos cromatográficos, espectrofotômetros e por condutividade específica. Existem ainda outros métodos analíticos, rápidos e reprodutíveis, que quantificam de forma indireta a quantidade de CPT, como: índice de acidez (IA), índice de peróxidos (IP), índice de iodo (II) e testes colorimétricos (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013).

A determinação dos CPT das amostras de óleo de algodão pode ser obtida através de coluna cromatográfica de adsorção, utilizando sílica em gel como adsorvente, assim como é descrito pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 1990) *Polar compounds in frying fats*, Cd 20-91. Porém, existem estudos descritos em Li et al. (2016) e Xu (2000) que relacionam, respectivamente, a condutividade específica (CE) e a técnica de espectrofotometria com a determinação indireta do valor de CPT das amostras. Estes dois métodos são mais simples, possuem menor custo e mais rápidos de serem realizados do que a própria cromatografia. A condutividade específica tem o intuito de medir a capacidade que o material possui de conduzir corrente elétrica; esta propriedade é muito utilizada, pois seus valores sofrem alteração pela composição química das substâncias presentes nas amostras, bem como modificações nas estruturas cristalinas das mesmas (Li et al., 2016).

O Quadro 1 mostra os padrões de qualidade necessários para o óleo refinado de algodão ser comercializado, descritos na legislação regulamentada pelo MAPA:

QUADRO 1 – Características de qualidade para o óleo refinado de algodão

	Óleo de Algodão	
	Tipo 1	Tipo 2
Índice de Acidez (mgKOH/g)	£ 0,20	> 0,20 £ 0,60
Ponto de Fumaça (° C)	*	*
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	£ 2,5	>2,5 £ 5,0
Impurezas insolúveis em éter de petróleo (%)	£ 0,05	
Umidade e material volátil (%)	£ 0,1	
Sabões (mg/kg)	£ 10,0	
Aspecto a 25 C	Límpido e isento de impurezas.	
Odor e sabor	Odor e sabor característico do produto.	
Cor	Cor característica do produto.	

Fonte: Brasil (2006).

A legislação para os padrões de identidade e qualidade de óleos vegetais ainda não traz o ponto de fumaça (excetuando-se para o óleo de soja) como um padrão a ser analisado. Os demais itens contidos no Quadro 1 são utilizados para verificar se os óleos vegetais se encontram dentro dos padrões de suas características de qualidade após o processo de refino, indicando estarem aptos para o consumo humano *in natura*. Após submetidos a processo de fritura, estes óleos passam a não ter um padrão de descarte previsto por legislação (BRASIL, 2006).

4. METODOLOGIA

A partir do serviço de alimentação Open Garage Pub, localizado na cidade de Rio Grande no Rio Grande do Sul, foram coletadas amostras de óleo de algodão utilizadas em sucessivos processos de fritura de produtos empanados do cardápio do estabelecimento, com diferentes tempos (horas de aquecimento e de fritura) e cargas (quantidade em massa de produto frito). Esta coleta foi realizada de duas formas distintas: a primeira batelada de análises foi realizada nos dias de maior movimento do estabelecimento (sexta, sábado e domingo) após a troca de óleo da fritadeira, contando com a reposição semanal de 500 mL de óleo padrão (ao longo do trabalho, o termo “padrão” é utilizado para o óleo vegetal refinado de algodão que não foi submetido a nenhum processo de fritura). Já a segunda batelada de análises foi realizada com a reposição quinzenal de 500 mL de óleo padrão, afim de verificar a diferença do uso prolongado do meio de fritura sem que seja feita a manutenção do mesmo.

As amostras coletadas foram armazenadas em frasco âmbar e abrigados de luz em local fechado dentro do Laboratório de Controle de Particulados – EQA na Universidade Federal do Rio Grande (FURG) até que fossem realizadas as análises de interesse (condutividade específica e reológicas).

O Open Garage Pub realiza processos descontínuos de fritura por imersão, ou seja, o óleo é aquecido por sistema de resistência elétrica no momento que inicia o preparo do primeiro pedido que chega a cozinha e é desligado no momento em que se encerram as atividades diárias. Este óleo é diariamente reutilizado da mesma maneira, até que seja realizada a troca (até então mensal) de todo o óleo da fritadeira. O equipamento responsável pelo preparo dos produtos fritos é uma fritadeira elétrica de piso do tipo óleo-água, com dois cestos com capacidade para fritar 200 g de produto por vez; cada produto porcionado do cardápio leva, em média, 5 minutos imersos no meio de fritura que se encontra, por sua vez, numa temperatura média de 180 ± 5 °C (regulado por meio de um termostato e verificado com auxílio de instrumento de medição adequado).

O termo “carga” corresponde a quantidade total, em kg, de produtos fritos que foram produzidos no meio de fritura em análise. Por exemplo: no 3º dia de uso, o óleo recebeu uma

carga de 1,2 kg e, somado às cargas do 1º e 2º dias de uso, resulta num total de 1,8 kg de produto frito no final do 3º dia de expediente.

Para realização das análises reológicas, foi elaborado um programa computacional no *software* RheoCalc®. Desta maneira, para cada uma das velocidades de rotação escolhidas, o reômetro registra as leituras de viscosidade, taxa de cisalhamento e taxa de deformação das amostras em três leituras (triplicata) no intervalo de 1min20s, sendo uma leitura a cada 30 s, gerando um valor médio de cada um destes parâmetros.

A Tabela 3 mostra o cronograma com as datas de coleta das amostras de óleo de algodão que foram pré-estabelecidas com os proprietários do Open Garage Pub; bem como seus tempos efetivos diários de fritura acumulados a carga, em kg, de produto produzido:

TABELA 3 – Cronograma de coleta das amostras de óleo de algodão

Data da coleta (2017)	Dia da semana	Dia de uso	Tempo de fritura (h)	Carga (kg)
31/jul	Segunda-feira	0 (padrão)	0	0,00
04/ago	Sexta-feira	3	0,75	1,80
05/ago	Sábado	4	1,33	3,20
06/ago	Domingo	5	1,5	3,60
11/ago	Sexta-feira	10	2,42	5,80
12/ago	Sábado	11	3,33	8,00
13/ago	Domingo	12	3,42	8,20
18/out	Quarta-feira	15	3,71	8,90
02/nov	Quinta-feira	30	7,54	18,10

4.1. Material

4.1.1. Produto

- Óleo de Algodão da marca Flor de Algodão®, produzido pela Icofort.

4.1.2. Equipamentos

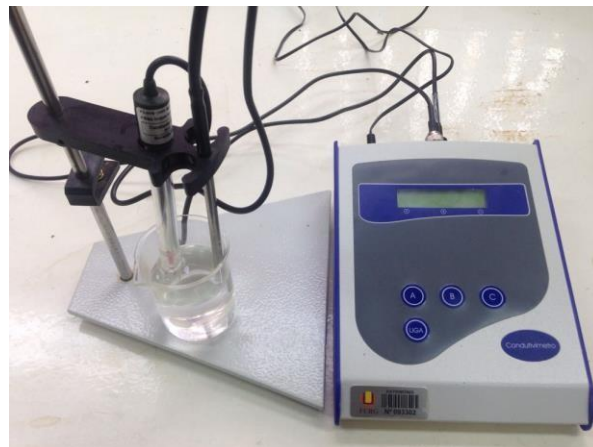
- Banho termostático;
- Condutivímetro de bancada portátil Tecnopon®, modelo mCA-150;
- *Flash Point Analyzer Closed Cup* Pensky Martens®, modelo HFP 339;
- Fritadeira elétrica de piso óleo-água de 23L Venâncio®, modelo SFAO4;
- Reômetro digital Brookfield®, modelo DVIII-Ultra.

4.2. Métodos

4.2.1. Condutividade Específica (CE)

Para determinação da CE das amostras de óleo de algodão foi utilizado o método elaborado por Endo et al. (2001). Foram pesadas 20 g de cada amostra e misturadas com 50 mL de água deionizada em um funil de separação de 150 mL, à temperatura ambiente. As amostras foram agitadas por 5 segundos e mantidas em repouso por mais 5 minutos. A CE da fase aquosa das amostras, formada durante a separação, foram analisadas em triplicata até que fosse obtida leitura constante; desta maneira, é garantido que a maior quantidade possível de íons presentes no meio de fritura é passada à solução obtida. Foi utilizado o medidor de condutividade de bancada portátil da Tecnopon® (modelo mCA-150), mostrado na Figura 6, cedido pelo Laboratório de Físico-Química – EQA (FURG).

FIGURA 6 – Condutímetro de bancada portátil Tecnopon® utilizado para análises de CE



4.2.2. Reologia

As análises reológicas foram realizadas no Laboratório de Controle de Particulados – EQA (FURG). As amostras de óleo de algodão foram analisadas utilizando reômetro digital da Brookfield® (modelo DV-III Ultra), mostrado na Figura 7, ligado a banho termostático, Figura 8, com a finalidade de manter a temperatura de análise constante. Foram testadas três geometrias diferentes de *spindles* (cilindros metálicos de diferentes diâmetros), afim de verificar qual destas efetuava a melhor leitura de viscosidade das amostras. Ainda, foi utilizado o adaptador *small samples* acoplado ao reômetro para realização destas análises.

Para tratamento dos dados e elaboração dos gráficos das curvas de escoamento e curvas de viscosidade foi utilizado o *software* do Pacote Office 2017, Excel®, da empresa Microsoft®.

FIGURA 7 – Reômetro digital Brookfield® utilizado para análises reológicas



FIGURA 8 – Banho termostático utilizado para as análises reológicas



O reômetro foi ligado a um computador *desktop* e a aquisição de dados foi controlada externamente pelo *software* RheoCalc®. Para obtenção das curvas reológicas foram utilizadas diferentes velocidades de rotação do *spindle*, até que este obtivesse 100% de torque. Leituras que apresentaram torque abaixo de 10% são imprecisas e descartadas.

4.2.3. Ponto de Fulgor

As análises do Ponto de Fulgor (*Flash point*) das amostras foram realizadas em parceria com a Refinaria de Petróleo Riograndense, localizada em Rio Grande no Rio Grande do Sul. Para isto, foi utilizado o equipamento *Flash Point Analyzer Closed Cup* da Pensky-Martens® (modelo HFP 339), seguindo o método analítico descrito pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) International “D 93-02”, procedimento A&B. É necessário que as amostras que estejam dentro do *range* de temperatura do equipamento, que varia de 0 °C até 400 °C.

Para determinação do Ponto de Fulgor foi colocado, aproximadamente, 100 mL do meio de fritura no compartimento de amostra; este dispositivo foi então colocado dentro do equipamento e ocorreu da seguinte maneira: a temperatura da amostra foi elevada por um sistema de aquecimento por resistência de 950W e taxa de aquecimento de 14 °C/min, até que houvesse emissão os primeiros vapores inflamáveis, determinando assim, o Ponto de Fulgor da amostra.

FIGURA 9 – *Flash Point Analyzer Closed Cup* Pensky-Martens® para determinação do Ponto de Fulgor e Ponto de Combustão



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Condutividade Específica (CE)

A Tabela 4 mostra os resultados médios das análises de CE, em $\mu\text{S/cm}$, para as amostras de óleo padrão e amostras de óleos submetidos a 3, 4, 5, 10, 11 e 12 dias consecutivos de fritura; bem como o tempo de fritura efetivo e a carga de produto frito neste período. No final do 5º dia foi realizada a reposição de 500 mL de óleo padrão na fritadeira, afim de repor a quantidade retirada para amostragem e parte do óleo que é retido pela carga de produtos fritos. A Tabela 5 mostra os resultados médios das análises de CE, em $\mu\text{S/cm}$, para as amostras de óleo padrão e amostras de óleos submetidos 15 e 30 dias consecutivos de fritura; bem como o tempo de fritura efetivo e a carga de produto frito neste período. No final do 15º dia foi realizada a reposição de 500 mL de óleo padrão na fritadeira.

Os valores que representam os Compostos Polares Totais (CPT) demonstrados nestas tabelas foram obtidos através da equação estudada por Li et al. (2016), que se aplica ao comportamento de óleos vegetais no geral. Os autores realizaram a relação do valor obtido para CE ($\mu\text{S/cm}$) das amostras degradadas termicamente e com o seu valor correspondente em CPT (%); a curva obtida pelos autores é: $\text{CPT} = 1,04455 \cdot \text{CE} - 7,6891$ (com coeficiente de determinação $R^2 = 0,9583$).

TABELA 4 – Resultados da CE do óleo de algodão com reposição de óleo padrão semanal

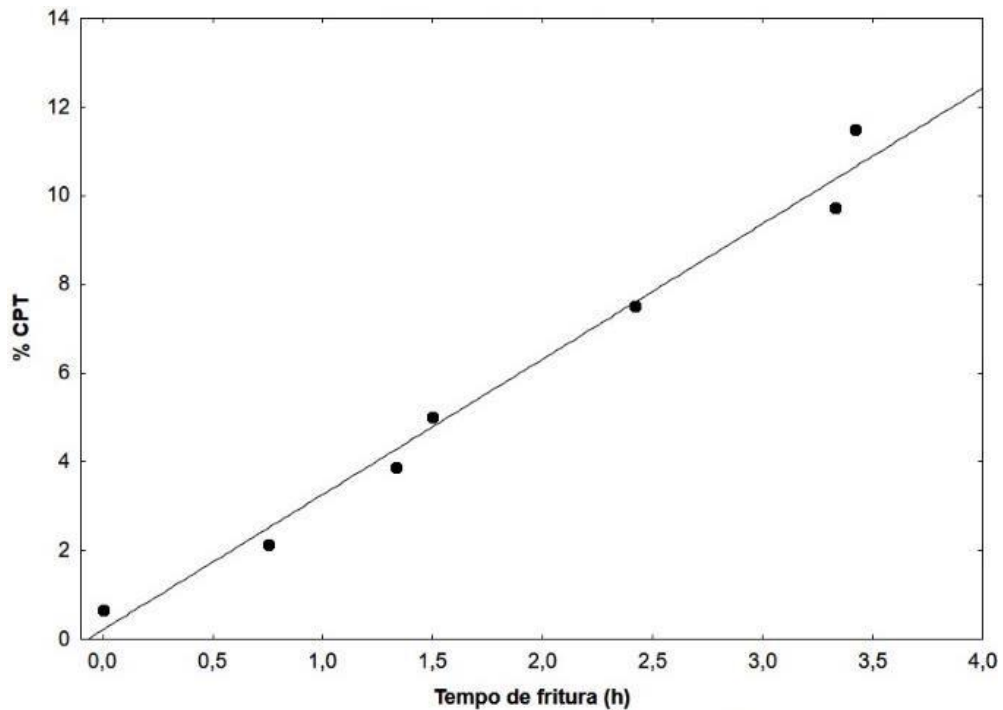
Dia de uso	Tempo de fritura (h)	Carga (kg)	CE ($\mu\text{S/cm}$)	CPT (%)
0 (Padrão)	0	0,00	8,00 \pm 0,14	0,67
3	0,75	1,80	9,40 \pm 0,17	2,13
4	1,33	3,20	11,07 \pm 0,20	3,87
5	1,5	3,60	12,16 \pm 0,18	5,01
10	2,42	5,80	14,55 \pm 0,06	7,51
11	3,33	8,00	16,68 \pm 0,19	9,73
12	3,42	8,20	18,36 \pm 0,09	11,49

TABELA 5 – Resultados da CE do óleo de algodão com reposição de óleo padrão quinzenal

Dia de uso	Tempo de fritura (h)	Carga (kg)	CE ($\mu\text{S/cm}$)	CPT (%)
0 (Padrão)	0	0,00	8,00 \pm 0,14	0,67
15	3,71	8,90	22,78 \pm 0,09	16,11
30	7,54	18,10	39,32 \pm 0,18	33,38

A partir dos dados da Tabela 4, foi plotado o gráfico da Figura 10, no *software* Statistica® Enterprise 10.0, que relaciona os valores obtidos de CPT do óleo de algodão e o tempo efetivo de fritura da carga supracitada:

FIGURA 10 – Gráfico da quantidade de CPT do óleo de algodão em relação ao tempo de fritura

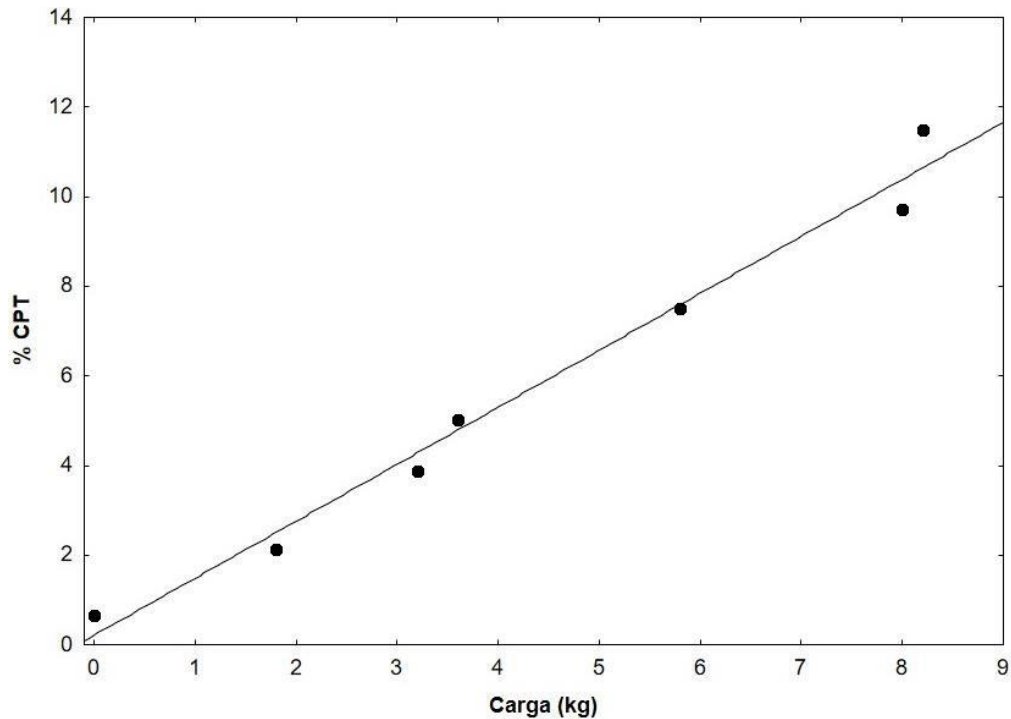


É possível afirmar que, conforme o óleo de algodão é submetido a um maior intervalo, em dias e em horas de fritura, sua condutividade específica aumenta; isto é explicado pela quantidade gradativa de íons que se incorporam ao óleo, provenientes dos alimentos fritos neste meio de fritura.

Analisando as Tabelas 4 e 5, verifica-se que o valor máximo para o CPT encontrado para as amostras de óleo de algodão coletados no serviço de alimentação foi de 33,38%, no 30° dia de sua utilização e com apenas uma reposição de óleo padrão no 15° dia (reposição quinzenal); este valor está acima dos limites estabelecidos pela legislação de país europeus, indicando que o óleo não está mais apto para reutilização em novos processos de fritura.

Ainda com os dados contidos na Tabela 4, foi plotado o gráfico da Figura 11, no *software* Statistica® Enterprise 10.0, o qual representa a quantidade de CPT formados em relação a quantidade de carga abastecida no meio de fritura.

FIGURA 11 – Gráfico da quantidade de CPT do óleo de algodão em relação a carga de produto



É possível observar que com o aumento de carga, a quantidade de CPT também aumenta, obtendo a equação Gauss-Newton de relação de CPT (%) *versus* carga (kg) de: $CPT = 1,27138 * \text{carga} + 0,216412$ com um nível de confiança de 95%. Os demais parâmetros gerados pelo pacote estatístico Statística® estão descritos na Tabela 6:

TABELA 6 – Parâmetros estatísticos gerados pelo *software* Statística® Enterprise 10.0

	Estimado	valor-t	valor-p	R ²
a	0,216412	0,53691	0,614352	0,9819
b	1,27138	16,49016	0,000015	

O modelo de Gauss-Newton utilizado é um método para resolver problemas de mínimos quadrados não lineares, ou seja, para encontrar o mínimo de uma função. Problemas de mínimos quadrados não lineares surgem, por exemplo, em regressão não linear, onde os parâmetros de um modelo são procurados de forma que o modelo esteja em concordância com as observações disponíveis (AGUIAR, 2014).

Através dos dados gerados no pacote estatístico Statística®, pode-se observar que o coeficiente de determinação foi de 0,9819; isto indica que o modelo foi explicativo (98,19%), sendo assim, é ajustável à amostra.

O valor-p é a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema que aquela observada em uma amostra, sob a hipótese nula. Assim, o valor-p, é o menor nível de significância com que se rejeitaria a hipótese nula, portanto, um baixo valor-p significa que a probabilidade de obter um valor da estatística de teste como o observado é muito improvável, levando assim à rejeição da hipótese nula e, sem diferença significativa.

Com esses parâmetros gerados pode-se tornar válida a equação obtida pelo gráfico da Figura 11, possibilitando avaliar o momento de descarte do óleo de algodão utilizado no estabelecimento para fritura, a partir da quantidade de carga que é colocada no mesmo. Essa relação só se mostra real, quando as condições são mantidas as mesmas das análises realizadas, ou seja: são utilizados apenas produtos empanados, a marca e tipo de óleo utilizado, os tempos de aquecimento e tempo efetivo de tritura, as reposições de óleo na fritadeira e a própria fritadeira devem ser iguais aos reproduzidos no atual trabalho. Através dos resultados obtidos para batelada de análises com reposição semanal de óleo padrão à fritadeira, é possível, a partir da equação obtida pelo gráfico da Figura 11, estimar que a carga máxima de produto (até que seja alcançado 24% de CPT) é de 18,7 kg.

Houhoula, Oreopoulou e Tzia (2003) encontram em seu trabalho, uma quantidade de 24,2% de CPT no óleo de algodão utilizado por 12h de fritura e com uma carga de 4,8 kg, em uma fritadeira de bancada que utiliza apenas óleo. Comparando com os resultados obtidos, na fritadeira do estabelecimento estudado, com uma carga de abastecimento de 4,8 kg, encontra-se uma quantidade de 6,32% de CPT, com a equação gerada pelos autores. Como o tipo da fritadeira difere entre um estudo e outro, pode-se constatar que a fritadeira utilizada no estabelecimento Open Garage Pub garante um maior período de utilização do óleo de algodão, visto que se a mesma carga estivesse sendo alimentada numa fritadeira convencional (com apenas óleo), o momento do descarte do óleo seria muito antes do encontrado.

O modelo da fritadeira do serviço de alimentação estudado, onde o óleo de algodão foi aquecido e submetido a sucessivos processos de fritura, é do tipo óleo-água; a seção que se destina à água é utilizada como um decantador para as partículas que se desprendem do alimento no momento da fritura, promovendo uma “limpeza” do óleo e conservando-o por um período maior de tempo. Uma vez que a quantidade de partículas dispersa no meio de fritura é reduzida por este processo de decantação, acredita-se que este seja um dos principais motivos pelo qual a amostra apresentou baixos valores para CE. Romero, Cuesta e Sánchez-Muniz (1998) evidenciaram em seus experimentos que a reposição de óleo baseada na carga de produto frito e nas condições de operação do processo de fritura é benéfico para a manutenção do meio de fritura e faz com que este mantenha a sua qualidade.

5.2. Reologia

Foram utilizados três diferentes *spindles* do dispositivo *small samples* do reômetro para análise das amostras de óleo de algodão. Os *spindles* SC4-31 e SC4-34 não obtiveram o resultado esperado; ambos, utilizando a mesma faixa de rotação, não alcançaram os 100% de torque necessários para leitura precisa das amostras. Desta forma, o *spindle* SC4-18, cilindro de maior diâmetro disponível, foi utilizado.

A Figura 12 e a Figura 13 mostram a importância de as análises reológicas das amostras de óleo de algodão serem realizadas à mesma temperatura com auxílio do banho termostático; bem como a influência que 1°C de temperatura exerce no valor de viscosidade das mesmas. Para este fim, foi utilizado o óleo de algodão padrão. A Tabela 7 mostra os valores de viscosidade, tensão cisalhante e taxa de deformação médios para amostra de óleo de algodão padrão, variando com a temperatura.

FIGURA 12 – Influência da temperatura nas análises reológicas

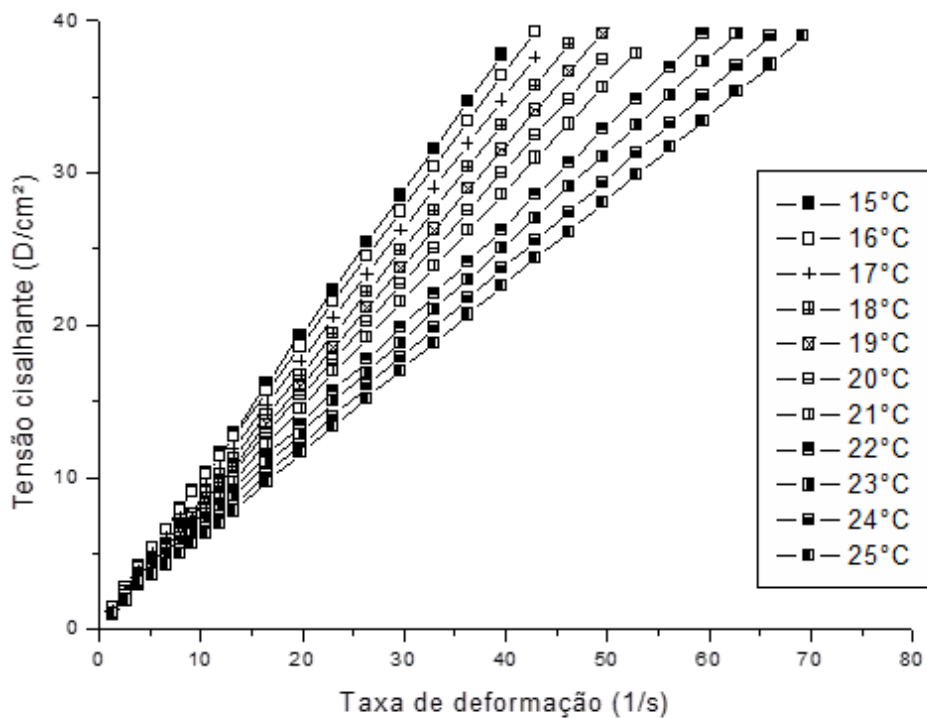
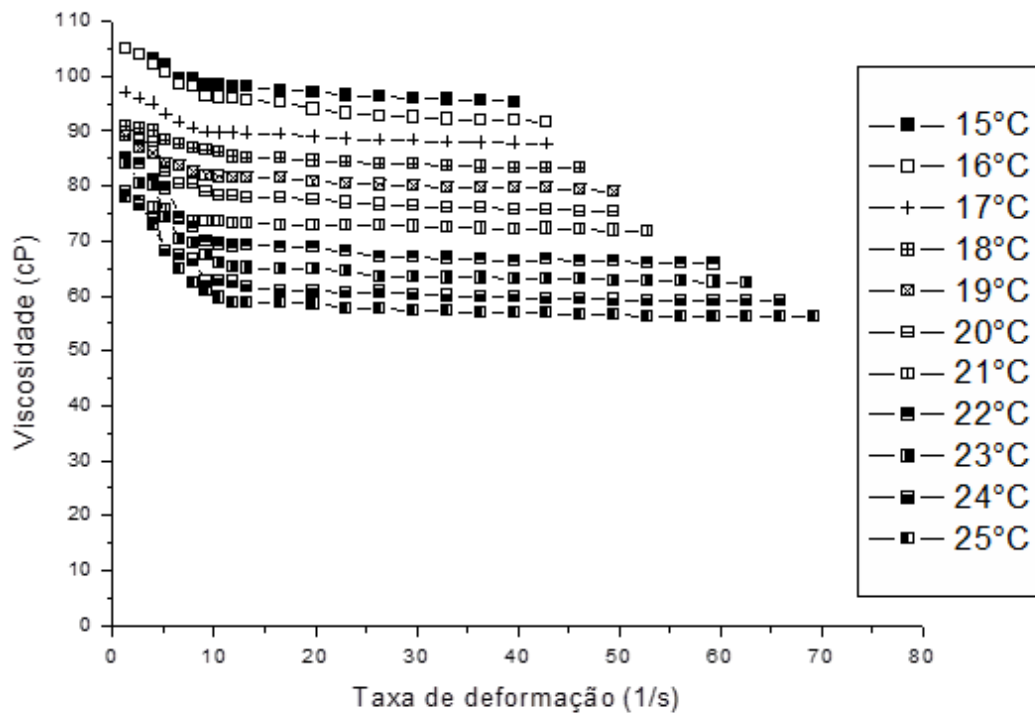


TABELA 7 – Análise reológica do óleo de algodão padrão variando com a temperatura

Viscosidade (cP)	Tensão Cisalhante (D/cm ²)	Taxa de Deformação (1/s)	Temperatura (°C)
95,4	37,8	39,6	15,2 ± 0,06
91,6	39,3	42,9	16,1 ± 0,08
87,6	37,6	42,9	17,2 ± 0,03
83,2	38,4	46,2	18,2 ± 0,02
79,1	39,2	49,5	19,2 ± 0,07
75,4	37,4	49,5	20,2 ± 0,02
71,8	37,9	52,8	21,3 ± 0,06
65,8	39,2	59,4	22,3 ± 0,02
62,4	39,2	62,7	23,3 ± 0,03
59,1	39,0	66,0	24,3 ± 0,02
55,1	38,2	69,3	25,3 ± 0,03

A variação da temperatura é um parâmetro importante para comparação entre valores de viscosidade encontradas na literatura. Bailey (2005), por exemplo, cita que o óleo de algodão padrão apresenta um valor de viscosidade de 80 cP para mesma temperatura, foi obtido experimentalmente um valor de 75,4 cP (6,1% menor do que encontrado na literatura). O erro relativo entre os dois resultados foi de 5,75%.

FIGURA 13 – Alteração da viscosidade da amostra com aumento da temperatura



A Tabela 8 mostra os resultados obtidos para os parâmetros médios de Viscosidade, Tensão cisalhante e Taxa de deformação para a amostra de óleo de algodão padrão e após ser submetido a sucessivos processos de fritura. A temperatura, fator de grande influência na viscosidade de fluidos, foi mantida constante ao longo de todo experimento com auxílio de um banho termostático.

TABELA 8 – Resultados obtidos através da análise reológica das amostras

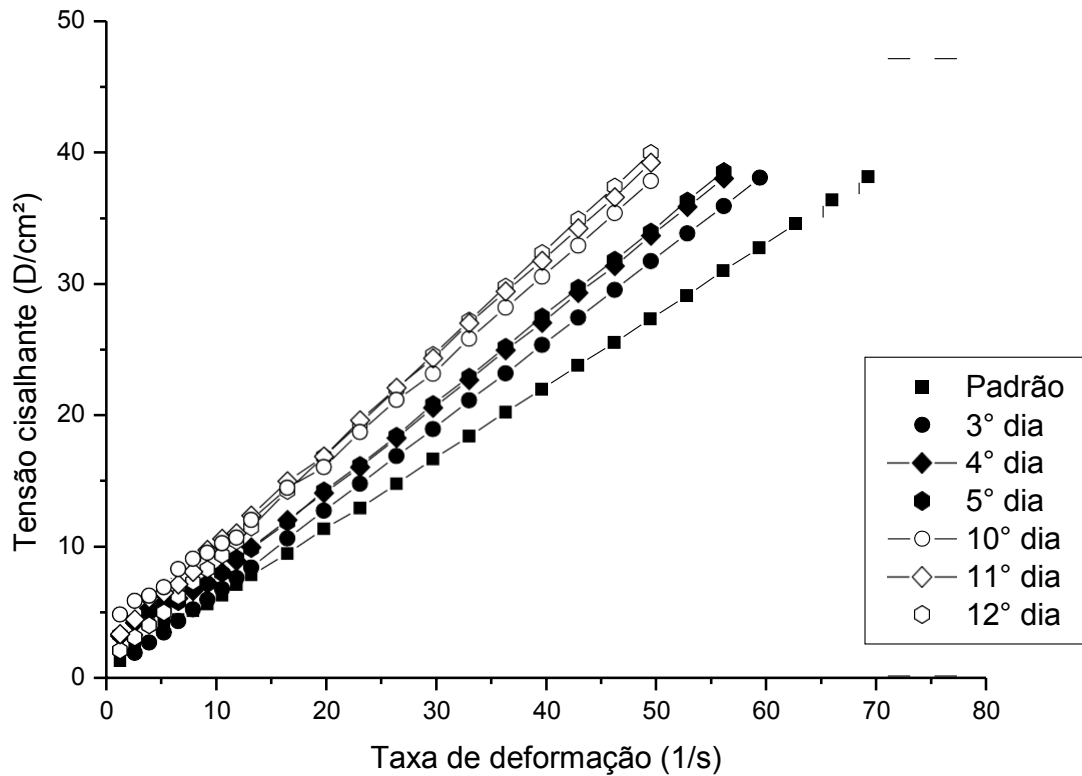
Dia de uso	Viscosidade (cP)	Tensão Cisalhante (D/cm²)	Taxa de Deformação (1/s)	Temperatura (°C)
0 (Padrão)	55,1	38,2	69,3	25,2 ± 0,01
3	64,0	38,0	59,4	25,2 ± 0,01
4	67,7	38,0	56,1	25,2 ± 0,01
5	68,7	38,5	56,1	25,2 ± 0,01
10	76,3	37,8	49,5	25,2 ± 0,01
11	79,1	39,2	49,5	25,1 ± 0,02
12	80,6	39,9	49,5	25,1 ± 0,02

Akhtar et al. (2009) realizou um estudo sobre a viscosidade de diferentes tipos de óleos vegetais utilizando o mesmo equipamento (modelo e marca), porém com a utilização de um dispositivo UL (*ultra low*) acoplado ao reômetro, ideal para amostras de baixa viscosidade. O valor médio da viscosidade do óleo de algodão encontrado pelo autor, também à 25°C, foi de 58,2 cP. O erro relativo percentual entre os dois resultados foi de 5,3%.

Assim, como esperado, a incorporação de partículas provenientes dos produtos fritos ao meio de fritura causa um aumento da viscosidade do mesmo. No 12° dia consecutivo, a viscosidade do óleo usado foi de 80,6 cP; sendo este valor 46,28% maior do que o óleo de algodão padrão analisado neste trabalho.

Os resultados obtidos para tensão de cisalhamento e taxa de deformação foram utilizados para obtenção das curvas de escoamento do óleo de algodão padrão e submetido a processos sucessivos de fritura. A Figura 14 mostra as curvas de escoamento das amostras analisadas, evidenciando o comportamento Newtoniano do óleo de algodão, uma vez que a tensão cisalhante é proporcional a taxa de deformação deste fluido.

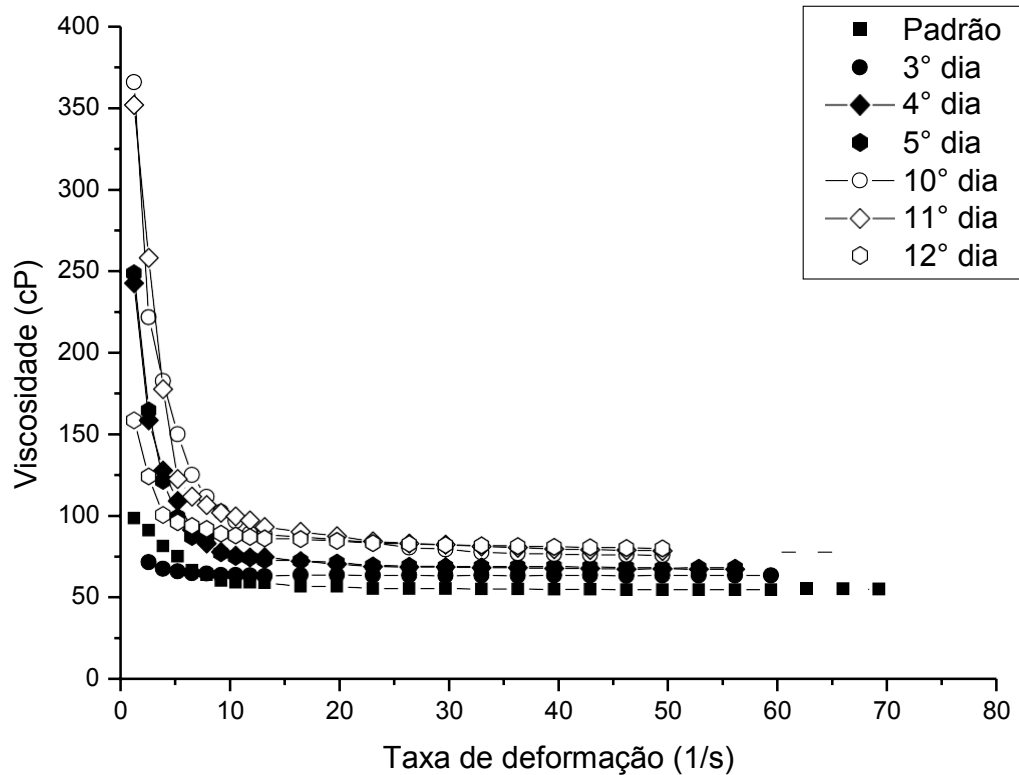
FIGURA 14 – Curvas de escoamento para amostras de óleo de algodão



Conforme o óleo é submetido a sucessivos processos de fritura, a sua viscosidade aumenta, evidenciada a partir da declividade da reta: conforme a declividade aumenta, aumenta também a viscosidade da amostra analisada. Conforme esperado, a amostra de óleo padrão apresenta uma viscosidade menor do que as demais amostras.

A Figura 15 mostra a curva de viscosidade para cada uma das amostras analisadas, relacionando a variação de sua viscosidade com o aumento de sua taxa de deformação, causada pelo aumento da velocidade de rotação do *spindle* utilizado nesta análise.

FIGURA 15 – Curvas de viscosidade para amostras de óleo de algodão



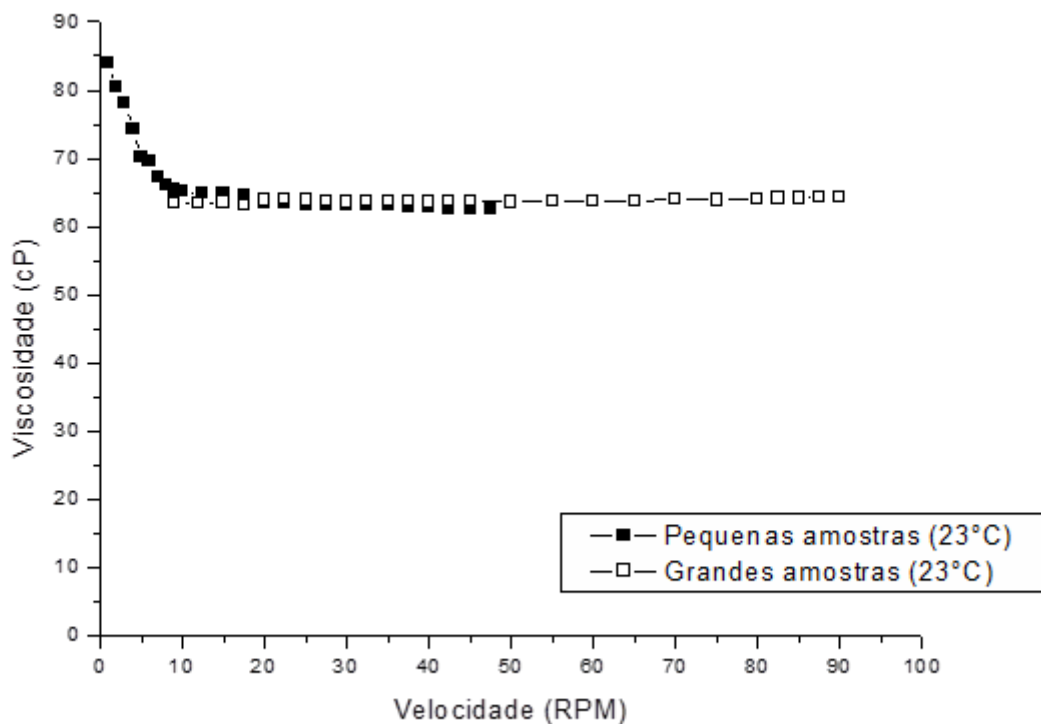
Todas as amostras apresentaram comportamento não-Newtoniano nas leituras iniciais da viscosidade; conforme aumenta o tempo de processamento e carga de produto frito no óleo, por mais tempo se estende esse comportamento. As curvas de viscosidade das amostras de óleo passam a apresentar características de um fluido Newtoniano a partir de uma determinada tensão aplicada, mantendo seu valor de viscosidade constante até que o *spindle* atinja 100% de torque; esta característica é denominada como “fenômeno de afinamento”. O óleo padrão e o óleo do 3º dia de fritura (com uma carga de produto frito acumulada de 1,8 kg), passaram a apresentar comportamento Newtoniano a partir de uma taxa de deformação de $7,5 \text{ s}^{-1}$ e 10 s^{-1} , respectivamente; as amostras a partir do 10º, 11º e 12º dia só apresentaram comportamento Newtoniano a partir de uma taxa de deformação de $22,5 \text{ s}^{-1}$, $27,5 \text{ s}^{-1}$ e 30 s^{-1} , respectivamente.

Li et al. (2015) também verificou comportamento idêntico em seus experimentos conduzidos com óleo vegetal proveniente de processo de fritura; o perfil de viscosidade obtido pelo autor só apresentou comportamento Newtoniano a partir de uma taxa de deformação de 10 s^{-1} . Li et al. (2015) complementa ainda que, mesmo para as amostras de óleo vegetal mais polimerizadas, é possível verificar este comportamento Newtoniano. Brock et al. (2008) estudou o comportamento reológico de óleos vegetais refinados antes de serem submetidos

à processos de fritura; os autores encontraram, em média, que os óleos padrões apresentam comportamento Newtoniano quando submetidos a uma taxa de deformação de 5 s^{-1} , variando de acordo com a espécie vegetal de origem deste óleo. Óleos vegetais que, por natureza, apresentam uma maior viscosidade, necessitam de uma tensão cisalhante maior até que o comportamento Newtoniano seja evidenciado; ou seja, o fenômeno do afinamento é prolongado.

Também foi realizada a análise reológica do óleo de algodão padrão no dispositivo de grandes amostras com auxílio do *spindle* LV-1, ideal para amostras com *range* de viscosidade entre 15 e 20000 cP. A comparação entre os resultados obtidos por cada um dos dispositivos analisados (grandes amostras e *small samples*), à mesma temperatura, estão demonstrados na Figura 16.

FIGURA 16 – Comparação entre o dispositivo de grandes amostras e *small samples*



Como os resultados de viscosidade obtidos nas primeiras leituras do dispositivo de grandes amostras tiveram que ser descartados por apresentarem um torque inferior a 10%, não foi possível perceber o fenômeno de afinamento da amostra. Entretanto, quando a mesma amostra é analisada pelo dispositivo *small samples*, esta passa a apresentar tal comportamento.

O valor da viscosidade obtido para a amostra de óleo padrão no dispositivo *small samples* foi de 62,45 cP; enquanto que, a mesma amostra, no dispositivo de grandes amostras, apresentou valor de 64,18 cP. O erro relativo entre as leituras nos dois dispositivos foi de 2,7%.

5.3. Ponto de Fulgor

A Tabela 9 mostra os valores de temperatura obtidos para o Ponto de Fulgor das amostras de óleo de algodão padrão e utilizados em sucessivos processos de fritura.

TABELA 9 – Ponto de Fulgor para as amostras de óleo de algodão

Dia de uso	Ponto de Fulgor (°C)
0 (Padrão)	261
3	258
4	257
5	252
10	261
11	261
12	252

Houve um decréscimo de 3,4% do ponto de fulgor do óleo de algodão padrão em relação ao óleo submetido a 5 dias e 1,5h efetivas de utilização em processos de fritura. Com a reposição semanal de óleo padrão à fritadeira, após o quinto dia de expediente, houve novamente um aumento no valor deste parâmetro ao seu valor original.

Segundo a NFPA[®] (*National Fire Protection Association*), o ponto de fulgor para o óleo de algodão é 228 °C; a associação divulga os dados em suas cartilhas utilizando uma margem de segurança de 10%, ou seja, o valor real para o ponto de fulgor do óleo de algodão é de 250,8 °C; visto que o erro relativo entre o valor obtido experimentalmente e o valor descrito pela NFPA[®] é de 12,6%, acredita-se que o valor encontrado é coerente com o descrito pela organização.

6. CONCLUSÃO

Para as condições de operação do processo descontínuo de fritura por imersão do serviço de alimentação estudado, conclui-se que:

- A degradação térmica do óleo de algodão submetido ao processo de fritura pode ser verificada pela análise reológica das amostras. A viscosidade aparente do óleo aumenta à medida que aumenta o tempo de processamento do mesmo. Além disto, o fenômeno de afinamento também é influenciado pela degradação: quanto maior for a quantidade de CPT na amostra, maior é a taxa de deformação necessária para que o óleo apresente comportamento Newtoniano. A viscosidade aparente do óleo de algodão padrão à 25 °C é 55,1 cP; enquanto que, o mesmo óleo, submetido a 3,4h de fritura e 8,2 kg de carga apresenta uma viscosidade de 80,6 cP.

- Existe uma relação entre a carga (kg) processada e o teor de CPT (%) presentes no meio de fritura; a equação que representa as condições de operação do serviço de alimentação estudado é: $CPT = 1,2714 * \text{carga} + 0,2164$. Desta maneira, o ponto ideal de descarte, utilizando 24% como padrão, é após o óleo de algodão ser submetido a carga de 18,7 kg.

- Existe uma diferença na qualidade do óleo de algodão submetido a processos de fritura com reposição de óleo padrão semanal e quinzenalmente. Tornou-se evidente que a reposição de óleo padrão é capaz de prolongar o seu tempo de uso, uma vez que decresce a taxa de aumento da carga de CPT no óleo é menor quando ocorre reposição semanal de óleo padrão ao meio de fritura.

- A degradação térmica faz com que o valor do ponto de fulgor do meio de fritura diminui; porém, uma reposição semanal de óleo padrão à fritadeira faz com que esta propriedade torne a aumentar, prolongando o seu tempo de processamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIOVE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Pesquisa de Capacidade Instalada da Indústria de Óleos Vegetais**. Florianópolis, 2015.
- ABRAPA, Associação Brasileira dos Produtores de Algodão. **Produção Mundial de Algodão**. Brasília, 2016.
- AGUIAR, A. A. **Análise Semi-Local do Método de Gauss-Newton Sob uma Condição Majorante**. 56 f. Dissertação (Mestrado em Matemática) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.
- AKHTAR, N.; ADNAN, Q.; AHMAD, M.; MEHMOOD, A.; FARZANA, K. Rheological studies and characterization of different oils. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 31, n. 2, p. 201-206, 2009.
- ALADEDUNYE, F. A.; PRZYBYLSKI, R. Degradation and nutritional quality changes of oil during frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 2, p. 149-156, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D93-02 (A&B): **Standard Test Methods for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Test**. Philadelphia, 2000.
- ANVISA. Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. **Regulamento técnico para óleos e gorduras utilizados em frituras**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2004. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm#>. Acesso em: 30 de abril de 2017.
- AOCS. **Official and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed., Champaign: AOCS Press, 1990.
- BAILEY, A. E. **Bailey's industrial oil & fat products - 6th ed.**, New York: Wiley-Interscience, 2005.
- BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C. Mechanisms of the process of lipid oxidation. **Higiene Alimentar**, v. 19, n. 30, p. 50-58, 2005.
- BOZDOGAN KONUSKAN, D.; YILMAZTEKIN, M.; MERT, M.; GENÇER, O. Physico-chemical characteristic and fatty acids composition of cottonseed oils. **Journal of Agricultural Sciences**, v. 23, p. 253-259, 2017.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 23, de 15 de fevereiro de 2005. **Regulamento Técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos óleos e gorduras**. Brasília: Diário Oficial da União (DOU), 2005a.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 270, de 2 de setembro de 2005. **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Brasília: Diário Oficial da União (DOU), 2005b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. **Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados**. Brasília: Diário Oficial da União (DOU), 2006.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 564-570, 2008.

CASTEJON, L. V.; MOREIRA, B. A.; FINZER, J. R. D. Estudo da transferência de massa no processo de fritura. **FAZU em Revista**, n. 7, p. 139-144, 2010.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of Food Science**, v. 8, n. 64, p. 1-10, 2007.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos – Sexto Levantamento: Safra 2006/2007**. v. 4, n. 6, 2007.

COSTA, R. M.; OLIVEIRA, F. A. R.; DELANEY, O.; GEKAS, V. Analysis of the heat transfer coefficient during potato frying. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 3, p. 293-299, 1999.

DESER – DEPARTAMENTO DE ESTUDOS SÓCIO ECONÔMICOS RURAIS. **Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil**. Conjuntura Agrícola. Boletim Eletrônico. nº 159. 2007.

DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Determination of compounds in frying fats and oils. **Grasa y Aceites**, v. 40, p. 35-38, 1989.

ENDO, Y.; LI, C. M.; TAGIRI-ENDO, M.; FUGIMOTO, K. A modified method for the estimation of total carbonyl compounds in heated and frying oils using 2-propanol as a solvent. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, p. 1021-1024, 2001.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2ª ed., Porto Alegre: Artmed, 2007.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **Dossiê Óleos**. Revista Food Ingredients, v. 31, p. 38-55, 2014.

FOX, R. W.; PRITCHARD, P. J.; McDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2011.

FRAGA, A. C. **Semente de Algodão: fonte de riqueza industrial**. Minas Gerais: Universidade Federal de Lavras, 2017.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista Nutrição**, v. 26, n. 3, p. 353-368, 2013.

HOUHOULA, D.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C. The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cottonseed oil during deep-fat frying. **Journal of Science and Food Agriculture**, v. 83, n. 314-319, 2003.

JORGE, F. A. S. **Estudo da adsorção do gossipol existente em óleo de semente de algodão**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza – CE, 2006.

JUÁREZ, M. D.; OSAWA, C. C.; ACUÑA, M. E.; SAMMÁN, N.; GONÇALVES, L. A. G. Degradation in soybean oil, sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods. **Food Control**, v. 22, n. 12, p. 1920-1927, 2001.

KARAKAYA, S.; ŞİMŞEK, Ş. Changes in total polar compounds, peroxide value, total phenols and antioxidant activity of various oils used in deep Fat frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, p. 1361–1366, 2011.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química nova**, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

LI, J.; CAI, W.; SUN, D.; LIU, Y. A quick method for determining total polar compounds of frying oils using electric conductivity. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 1444-1450, 2016.

LI, X.; XIAOJING, W.; RUIJIE, L.; QINGZHE, J.; XINGGUO, W. Effect of frying conditions on fatty acid profile and total polar materials via viscosity. **Journal of Food Engineering**, v. 166, p. 349-355, 2015.

LIVI, C. P. **Fundamentos de Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MENDONÇA, M. A.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. **Comunicação em Ciências da Saúde**, v. 19, n. 2, p. 115-122, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

NFPA®. **National Fire Protection Association 704: Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response**. National Fire Protection Association, 2017.

OCDE-FAO. **Perspectivas Agrícolas no Brasil: desafios da agricultura brasileira 2015-2024**. Agricultura brasileira: Perspectivas e Desafios, 2015.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 15, p. 1-6, 2005.

REDDY, B. S.; ARUNA, E. Effects of irrigation levels through drip on growth, yield and quality of cotton. **Journal of Cotton Research and Development**, v. 23, n. 1, p. 56-59, 2009.

ROMERO, A.; CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J. Effect of oil replenishment during deep-fat frying of frozen foods in sunflower oil and high-oleic acid sunflower oil. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 75, n. 2, p. 161-167, 1998.

ROSSI, M.; ALAMPRESE, C.; RATTI, S. Tocopherols and tocotrienols as free radical-scavengers in refined vegetable oils and their stability during deep-fat frying. **Food Chemistry**, v. 102, p. 812-817, 2007.

SANIBAL, E. A. A.; MANICINI-FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingredient South American**, v. 18, p. 64-71, 2002.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 4, p.401-405, 2005.

SEKHAR, S. C.; RAO, B. V. K. Cottonseed oil as health oil. **Pertanika Journal of Tropical Agriculture Science**, v. 34, n. 1, p. 17-24, 2011.

XU, X. A new spectrophotometric method for the rapid assessment of deep frying oil quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 10, p. 1083-1086, 2000.

ZIAIIFAR, A. M.; ACHIR, N.; COURTOIS, F.; TREZZANI, I.; TRYSTRAM, G. Review of mechanisms, conditions, and factors involved in the oil uptake phenomenon during the deep-fat frying process. **Journal of Food Science Technology**, v. 43, n. 8, p. 1410-1423, 2008.